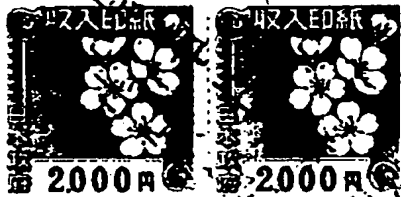


(3)

Handwritten marks: 102 and 103 inside circles.

H01M



(4,000円)

実用新案登録願

5

昭和 年 月 日

特許庁長官



55 3 12

考案の名称

燃料電池の電極

考案者

茨城県日立市幸町3丁目1番1号

株式会社日立製作所 日立研究所内

氏名

岡田秀夫

(ほか3名)

実用新案登録出願人

〒100 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社日立製作所

代表者 吉山博吉

代理人

〒100 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

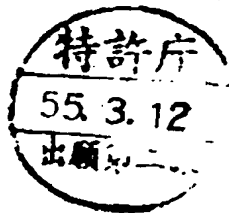
株式会社日立製作所内

電話東京 435-4221 (大代表)

氏名 代理人 高橋明夫

添附書類の目録

1. 明細書	1冊
2. 図面	1通
3. 参考資料	1冊
4. 実用新案登録願	1冊



133673

方式審査



55 031094

明 細 書

考案の名称 燃料電池の電極

実用新案登録請求の範囲

1. 電極板の一方の面が突起部を有し、突起部の断面積の比が電極断面積に対して0.1~0.7、突起部の高さが0.5~5 mmである多孔質、電気伝導性の燃料電池の電極。

考案の詳細な説明

本案は燃料電池に係り、特に反応ガスの分散機構を備えた燃料電池の電極に関する。

燃料電池は燃料の酸化反応を電気化学的に行なわせることにより、その酸化反応に伴う自由エネルギー変化を直接電気エネルギーとして取り出すことができるようにした装置である。

電池は反応ガス供給管並びに排出管、反応ガス室、アノード及びカソード、並びにアノードとカソードとの両電極間に配置された電解質から成り、前記電極間に負荷が接続される。

燃料電池の電極は一般に多孔質構造体で作られ電気化学反応は電極の外表面よりむしろ電極細孔の

(1)



中で起る。通常、電極の細孔の中での三相界面、即ち、反応ガス、液体電解質、固体電極の三相界面上において電気化学的反應が集行し、これによりイオンが電解質を通つて一方の電極より他方の電極に移動すると共に電子が外部にとり出され負荷回路に供給される。したがつて、反応ガスは電極の全面に亘つて均一に分散し、かつ電極内部に拡散させることがきわめて重要な条件となる。

従来、燃料電池における電極の構造は一般に多孔質の薄い板状である。したがつて反応ガスを電極面に分散させる方式としては電池のガスセパレータもしくは外枠に多数の突起部を作り、そこに電極板を密着させて反応ガスを流す方法がある。

ここでガス室内部に設けた突起部は反応ガスの分散と薄い電極板をささえる役目を兼ねている。

このように、電池のガスセパレータもしくは外枠にガス分散用の突起部を機械加工によつて付けた電池は製造コストが高くなる。また、ガス室内部に設けた突起部は反応ガスが電極内部に拡散するのを妨害するという問題がある。すなわち、突

起部が電極面を圧着するためガスの電極細孔内部に拡散しうる電極面積を低減し、電池の性能が十分に発揮しなくなる。 1

またガス室に設けた突起部が電極を局部的に加圧し、電極を変形したり、電極の細孔をつぶしたり、また電極面に亀裂を生じさせるなどの問題がある。 5

本案の目的の一つは燃料電池をより経済的に製造することであり、他の目的の一つは高性能の燃料電池電極を提供することにある。

本案の特徴は、燃料電池の電極が反応ガスを分散する機構をそなえた構造にある。 10

本案の特徴によれば、反応ガスを分散する機構を有する電極、すなわち、突起部をそなえた電極は反応ガスと電極の接触面積が多く、反応ガスが電極内部への拡散がスムーズになり電池性能が向上する点にある。 15

本案の他の一つの特徴によれば、電極に対する局所的な加重が小さくなり、電極の亀裂や変形及び細孔のつぶれなどが改善される点にある。 20

(3)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

本案の他の一つの特徴によれば、突起部をそなえた電極はプレス成型法もしくは鋳型成型法などの方法により成型することが可能なため、金属製から成るガスセパレータもしくは外枠に突起部を機械加工する方式に比べ製造コストがきわめて安く、かつ量産性に適している点にある。

反応ガスの分散機構を有する電極、すなわち、突起部をそなえた電極はその製造方法に特に限定されないが、製造コスト及び生産性からプレス成型法、鋳型成型法などが有利である。

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

反応ガスの分散機構を有する電極において、電極に設けるところの突起部は、その形状及び配列について特に限定されないが、反応ガスが突起部の間を自由に流れ得るのに十分な空間と電極を支える十分な強度が必要である。突起部の占める断面積の比が電極断面積に対して0.1～0.7，好ましくは0.2～0.5が良い。0.1以下では電極を支える十分な強度が得られなく、0.7以上では反応ガスが電極内部に十分に拡散できなくなる。また突起の高さは0.5～5 mm，好ましくは1～3 mmが

(4)

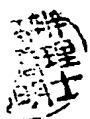
良い。0.5以下ではガス室の空間が小さすぎて、
閉塞する恐れがある。5 mm以上では電池構造が厚
くなり、特に電池を積層する場合において好まし
くない。電極に設ける突起部は電極と同じ材質も
しくは電気伝導性で多孔質の材料で良い。不電気
伝導性の材料では電流を取り出せなくなる。また、
多孔質でない材料は反応ガスの電極内部への拡散
を悪くする。

以下本案を実施例を上げて具体的に説明する。

実施例 1

純度99.9%以上のニッケル粉末(100メツ
シュ以下)に細孔調整剤として炭酸水素アンモニ
ウム粉末(100メツシュ以下)10wt%を添
加して良く混合し、金型に入れて600Kg/cm²の
圧力でプレス成型し、第1図に示すごとくの電極
を成型した。成型品を水素炉に入れて昇温し、
200℃で1時間保つて炭酸水素アンモンニウム
を揮散させたあと、炉の温度を徐々に上げると共
に水素ガスを通しながら900℃で1時間焼結し
た。この電極は100×100mm角で、全体の厚

(5)



7/70/10

さは 3.5 mm, この内突起部の高さが 2 mm, 突起部の占める断面積の比が電極断面積に対して 0.50 であり、電極の気孔率は 42.5 % であった。この電極を用いて第 3 図に示す如くの燃料電池の単セルを構成して電池特性を調べた。実験の条件は電解質板に多孔質の酸化マグネシウムの板に炭酸リチウムと炭酸カリウムから成る炭酸塩（重量比で 1 : 1）を約 38 wt % 含浸して用いた。反応温度は 700 °C, 反応ガスとしてアノード側に水素 2.50 ml/min, カソード側に炭酸ガス 1.25 ml/min と酸素 1.25 ml/min を混合して通気した。実験の結果を第 5 図に示す。比較例として板状の電極を調製した。調製条件には実施例 1 の原料並びに成型条件を適用した。調製した 100 × 100 mm 角、1.5 mm 厚さの板状の電極を第 4 図に示すごとく、反応ガス分散機構を外枠のガス室に設けた単セルを構成した。ここで外枠のガス室に設けた突起部は実施例 1 と同じく角状であり、突起部の高さが 2 mm, 突起部の占める断面積の比が電極断面積に対して 0.5 である。比較例電極の電池特性を実施

例 1 の実験条件で調べ、第 5 図に示した。開路電圧の測定結果では実施例 1 と比較例 1 に大きな差は認められないが、負荷を与えた場合の電圧は実施例 1 が明らかに優れている。

電気出力は実施例 1 が約 1.1 W であるのに対して比較例 1 は約 7 W であった。

実施例 2

純度 99.9% 以上の銀粉末 (100 メッシュ以下) に炭酸水素アンモニウム 10 wt% を添加して実施例 1 と同じ条件で銀電極を調整した。ただし電極の焼結時は水素ガスに変えて空気を通気した。出来上った電極の形状は実施例 1 とほぼ同じであったが気孔率は 45% であった。カソードに銀電極を使用し、アノードには実施例 1 のニッケル電極を使用して、第 3 図に示すごとくの燃料電池単セルを構成した。実施例 1 と同じ条件で電気出力を測定した結果、1.3 W の出力を得た。

実施例 3

実施例 1 と同じニッケル原料粉末を用いて、第 6 図に示すごとくの円柱状突起部を有する電極を

(7)

作つた。製造条件は実施例1に準じた。出来上り電極の型状は 100×100 mm角、全体の厚さ4.0 mm、突起部の高さが3 mmである。突起部の占める断面積の比が、電極断面積の0.35である。この電極を用いて第3図に示すごとく燃料電池単セルを構成した。電解質板はリチウムアルミネートを基質として炭酸リチウムと炭酸カリウムの混合物（重量比で1:1）を45wt%添加してプレス成型して用いた。反応温度は710℃、反応ガスはアノード側に水素300 ml/min、カソード側には酸素200 ml/minと炭酸ガス100 ml/minを混合して通気して実験をした。得られた電気出力は12.5 Wであつた。

実施例4

実施例1と同じニッケル原料粉末を用いて、第8図に示すごとく突起部が帯状である電極を試作した。製造条件は実施例1に準じた。電極の型状は 100×100 mm角、全体の厚さが3.0 mm、突起部の高さが1 mmである。突起部の占める断面積の比が電極断面積に対して0.20であつた。この

電極を用いて第3図に示すごとくの燃料電池単セルを構成し、実施例3に記載の方法ならびに実験条件で電気出力を測定した。得られた結果は11.8 Wであつた。

図面の簡単な説明

第1図は本案の一つの実施例による角柱状の突起部を有する電極の正面図、第2図は第1図の側面図、第3図は本案の一つの実施例による燃料電池を構成したときの断面図、第4図は従来方式による燃料電池の断面図、第5図は本案の一つの実施例による燃料電池と比較例燃料電池の電池特性を示した図、第6図は本案の一つの実施例による円柱状の突起部を有する電極の正面図、第7図は第6図の側面図、第8図は本案の一つの実施例による板状の突起部を有する電極の正面図、第9図は第8図の側面図である。

1 … 角柱状突起部、2 … 帯状突起部、3 … 枠、4 … 電解質板、5 … 突起部付電極、6 … 集電板、7 … 外枠、8 … 固定金具、9 … アノードガス供給管、10 … カソードガス供給管、11 … アノードガス

排出管、1 2 …カソードガス排出管、1 3 …板状 1
電極、1 4 …ガス室付外枠、1 5 …負荷。

代理人 弁理士 高橋明夫



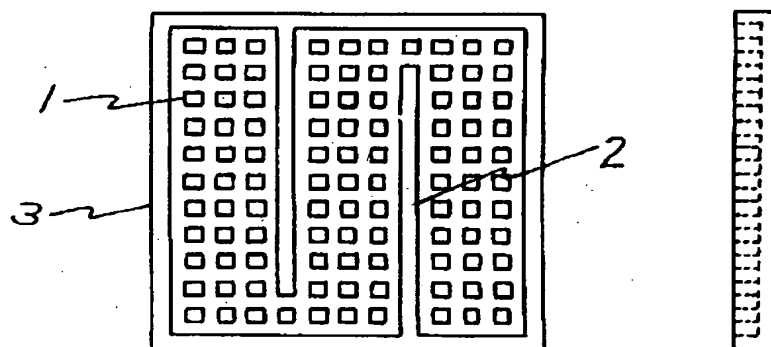
10

15

20

第 1 図

第 2 図

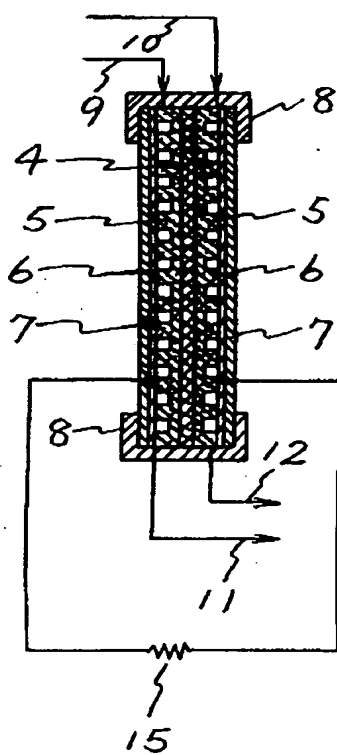


Handwritten signature or mark.

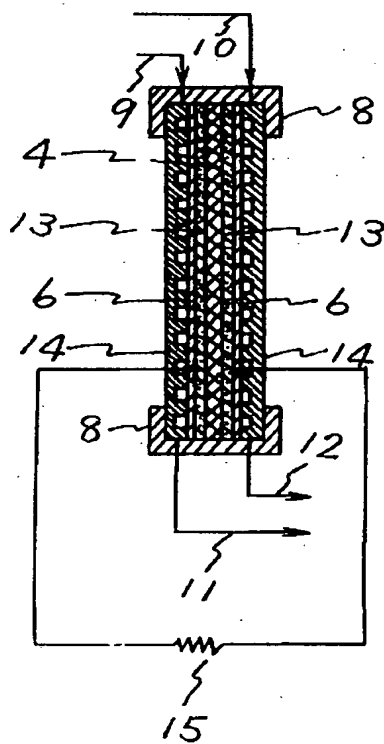
133673 $\frac{1}{4}$

代理人 高橋 明夫

第 3 図



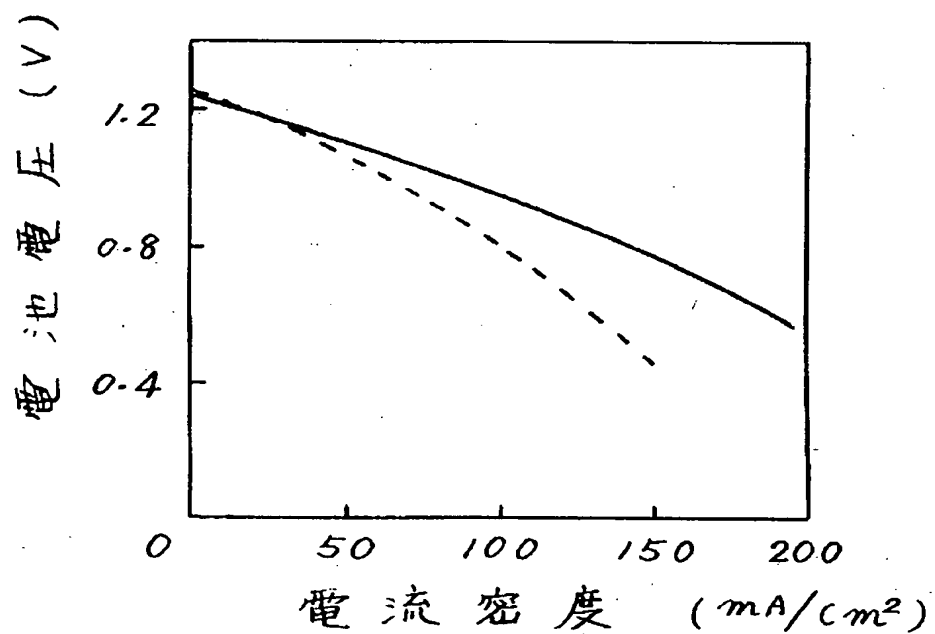
第 4 図



133: 3²/₄

代理人 高橋 明夫

第 5 圖

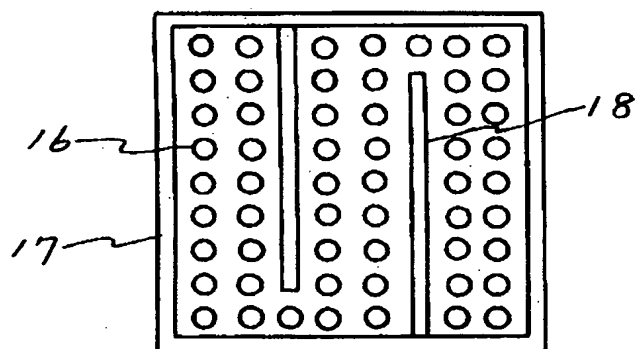


133673 $\frac{3}{4}$

代理人 高橋 明 夫

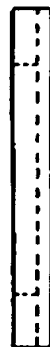
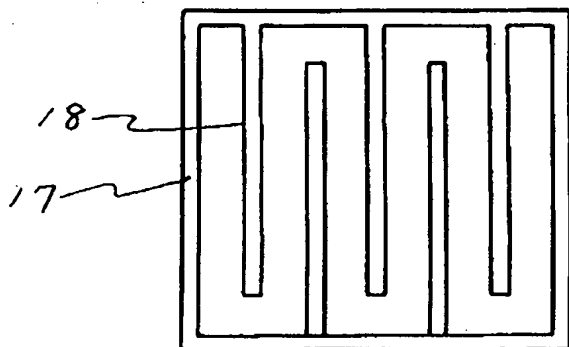
第 6 図

第 7 図



第 8 図

第 9 図



前記以外の考案者、実用新案登録出願人または代理人

考 案 者

住 所	茨城県日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号
氏 名	株式会社 日立製作所 日立研究所内 タケウチマサト

住 所 同 上

氏 名 マツ田 臣 平

住 所 同 上

氏 名 中 島 史 登